

明 細 書

耐食性に優れ、環境負荷の小さい塗装金属板

技術分野

本発明は、塗装金属板に関し、さらに詳しくは、塗料密着性と耐食性に優れ、環境負荷の大きいとされる6価クロムを含まないため、地球環境に優しく、自動車、建材、家電用として好適な塗装金属板に関するものである。

背景技術

家電、建材及び自動車等の用途で使用される金属板の多くは、意匠性や耐食性の向上を目的として塗装が施されている。この時、金属板には、クロメート処理と呼ばれる化成処理が塗装下地として施されることが多い。これは、クロメート処理皮膜が、皮膜中に含まれる6価クロムの自己修復機能による優れた耐食性と、6価クロムを含む水和酸化物による優れた塗料密着性を示すからである。

しかし、近年の地球環境問題に関する関心の高まりから、6価クロムの溶出を抑えること、さらには可能であればクロメート処理を使用しないことが望まれるようになってきた。

このような背景のもと、特開平5-230666号公報では、有機樹脂とクロメートを複合化した樹脂クロメートという技術が報告されている。確かにこの技術により、6価クロムの溶出はかなり抑制されるものの、完全に防ぐことはできない。

一方、近年、クロメート処理と同等の性能を有するクロメートフリー処理が、種々開発されている。その代表的なものは、キレート形成能力を有する有機系樹脂で金属表面を被覆し、被覆皮膜と金属

表面の結合力を強固にして耐食性を改善しようとするものである。

例えば、特開平11-29724号公報では、水性樹脂にチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオン、さらに水分散性シリカを含有するクロメートフリー処理が開示されている。確かに、このクロメートフリー処理により、ある程度耐食性は改善されるものの、厳しい加工が施される用途においては、必ずしも塗料密着性が十分ではなかった。一方、特開平8-73775号公報では、2種類のシランカップリング剤を含む酸性表面処理剤が開示されている。確かにこの処理剤により、塗料密着性はある程度良好であるものの、耐食性が必ずしも十分ではなかった。

以上述べたように、塗料密着性と耐食性を高度に満足するクロメートフリー処理は、未だ開発されておらず、早急な開発が望まれていた。

発明の開示

本発明は、こうした状況に鑑みたものであり、その目的は、優れた塗料密着性と耐食性を有し、同時に6価クロムを含有しない環境負荷の小さい塗装金属板を提供することである。

本発明者らは、前記課題を解決する手段を鋭意検討した結果、金属板の少なくとも片方の表面に、金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主成分としてなる皮膜を有し、さらに、皮膜のクラック又は金属板の表面ピットの一方又は両方を物理的な形状として有するものが、クロメート処理と同等の塗料密着性と耐食性を有することを見出し、本発明に至った。

本発明の趣旨とするところは以下のとおりである。

(1) 金属板の少なくとも片面に、無機皮膜とその上に有機被覆層を有する塗装金属板であって、前記無機皮膜が、金属種としてク

ロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主体とする被膜であり、かつ、該被膜中にクラックを有することを特徴とする耐食性に優れ、環境負荷の小さい塗装金属板。

(2) 表面にピットが形成された金属板の少なくとも片面に、無機皮膜とその上に有機被覆層を有する塗装金属板であって、前記無機皮膜が、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主体とする被膜であることを特徴とする耐食性に優れ、環境負荷の小さい塗装金属板。

(3) 表面にピットが形成された金属板の少なくとも片面に、無機皮膜とその上に有機被覆層を有する塗装金属板であって、前記無機皮膜が、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主体とする被膜であり、かつ、該被膜中にクラックを有することを特徴とする耐食性に優れ、環境負荷の小さい塗装金属板。

(4) 前記クラックが、幅 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、深さ $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 、長さが $3\mu\text{m}$ 以上の大きさである(1)又は(3)に記載の塗装金属板。

(5) 前記ピットが、短径 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 、深さ $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の大きさである(2)又は(3)に記載の塗装金属板。

(6) 前記金属酸化物又は金属水酸化物を形成する金属種が、チタン、ジルコニウム又はシリコンの1種又は2種以上であることを特徴とする(1)～(5)のいずれか1つに記載の塗装金属板。

本発明によると、6価のクロムを含有するクロメート処理を使用しなくても、優れた塗料密着性と耐食性を有する環境負荷の小さい塗装金属板の提供が可能となる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳しく説明する。

本発明に使用される金属板は、その表面に、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主成分とする皮膜を有し、さらにその皮膜中にクラック又は下地金属板にピットの一方又は両方を有するものである。

一般に、金属板の表面に金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主成分として有することで、全くこのような処理を施さない場合よりも、塗料密着性と塗装後の耐食性が幾分向上することはよく知られている。この機構については、金属酸化物と金属水酸化物が、その上に塗装される有機樹脂と強固な結合を有するためであると説明されている。

本件の発明者らが鋭意検討した結果、さらに、金属板表面の金属酸化物又は金属水酸化物にクラックを形成させると、より塗料密着性と耐食性が向上し、クロメート処理に匹敵することを見出した。この機構については明確ではないが、クラックに塗料が浸入し、いわゆるアンカー効果によって塗料密着性が向上し、塗料の密着性が向上することにより、塗膜と金属酸化物又は金属水酸化物の界面への腐食因子の浸入が抑制され、耐食性が向上したのではないかと考えられる。

クラックのサイズは幅 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、深さ $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 、長さが $3\mu\text{m}$ 以上が好ましい。幅が $0.1\mu\text{m}$ 未満や深さが $0.5\mu\text{m}$ 未満や長さが $3\mu\text{m}$ 未満では、塗料密着性と耐食性が若干劣る。また、幅が $10\mu\text{m}$ 超や深さが $10\mu\text{m}$ 超の大きなクラックが多数存在すると、クラック内部に残った空気が塗料の焼き付け時に体積膨張を起こしながら、塗膜表面から抜ける現象が起きて、塗膜表面に肌荒れが生ずることがあるので好ましくない。一方、クラックの長さは、長いほど密着性の向上効果が得られる。より好ましいクラックのサイズは、幅が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、深さが $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、長さが $4\mu\text{m}$ 以上で

ある。

同様に、表面に金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主成分として有する金属板がピットを有することによっても、塗料密着性と耐食性が向上が見出された。この機構については明確ではないが、金属酸化物や金属水酸化物のクラックと同様にピットの部分に塗料が浸入し、いわゆるアンカー効果によって塗料密着性が向上し、塗膜と金属酸化物又は金属水酸化物の界面への腐食因子の浸入が抑制され、耐食性が向上したのではないかと考えられる。ピットのサイズは短径 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 、深さ $0.5\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。短径が $0.5\mu\text{m}$ 未満や深さが $0.5\mu\text{m}$ 未満では、塗料密着性と耐食性が若干劣る。一方、短径が $10\mu\text{m}$ 超や深さが $10\mu\text{m}$ 超の大きなピットが多数存在すると、ピット内部に残った空気が塗料の焼き付け時に体積膨張を起こして、塗膜表面から抜ける現象が起きて、塗膜表面に肌荒れが生ずることがあるので好ましくない。より好ましいピットのサイズは、短径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下で、深さは $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。長径は長ければ長いほど密着性の向上効果が得られる。

さらに、表面にピットが形成された金属板の上にクラックを有する金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方からなる無機被膜を有することで、物理的な形状としてピットやクラック単独よりも優れた塗料密着性と耐食性を示すようになる。この機構は明確ではないが、ピットとクラックの両方によるアンカー効果の相乗効果により、塗料密着性が改善され、塗膜と金属酸化物又は金属水酸化物の界面への腐食因子の浸入が抑制され、耐食性が向上したものと思われる。

本発明の金属板の上に施される被膜の金属種としてのクロムを除く金属酸化物と金属水酸化物を構成する金属種は、特に限定するも

のではないが、鉄、マグネシウム、ニオブ、タンタル、アルミニウム、ニッケル、コバルト、チタン、ジルコニウム、シリコン、等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合した状態で用いてもよい。特に好適な金属は、チタン、ジルコニウム、シリコンである。これはチタン、ジルコニウム、シリコンの酸化物及び水酸化物が有機物と良好な結合を形成するためである。

金属板上に、金属種としてクロムを除く金属酸化物と金属水酸化物の一方又は両方を形成する方法は、特に限定するものではなく、一般に公知の方法を適用することができる。例えば、金属のフルオロ錯イオン等のふっ化物イオンを用いる液相析出法、スパッタリング法やCVD法等の気相析出法、置換めっき、無電解めっき、電気めっき、熔融めっき等のめっき法、等を挙げることができる。

金属板表面上に形成した金属酸化物又は金属水酸化物の表面にクラックを形成する方法は、特に限定するものではないが、例えば、研磨紙等による機械的な研削、急冷等のヒートショック、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、ふっ化物イオン含有水溶液による化学的エッチング等を挙げることができる。

金属板の表面にピットを形成する方法は、特に限定するものではないが、例えば、研磨紙等による機械的な研削、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液による化学的エッチング、ふっ化物イオンによる化学的エッチングを挙げることができる。

本発明に適用できる金属板は、特に限定するものではないが、例えば、ステンレス鋼板、アルミニウム合金板及びめっき鋼板が適している。ステンレス鋼板としては、フェライト系ステンレス鋼板、マルテンサイト系ステンレス鋼板、オーステナイト系ステンレス鋼板等が挙げられる。アルミニウム合金板としては、JIS1000番系(純

Al系)、JIS2000番系(Al-Cu)系、JIS3000番系(Al-Mn)系、JIS4000番系(Al-Si系)、JIS5000番系(Al-Mg系)、JIS6000番系(Al-Mg-Si系)、JIS7000番系(Al-Zn系)等が挙げられる。めっき鋼板としては、Znめっき鋼板、Zn-Fe合金めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板、Zn-Al-Mg合金めっき鋼板、Zn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板、Al-Si合金めっき鋼板、Al-Zn-Si合金めっき鋼板等が挙げられる。

特に好適な金属板は、ZnやAlを主成分とする合金めっき鋼板である。通常、合金めっき鋼板は、表面に電気化学的に卑な部分と貴な部分が存在する。このようなめっき鋼板に対して、液相法により、例えば、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液又はふっ化物イオン含有水溶液、を使用して、金属酸化物又は金属水酸化物を成長させると、電気化学的に卑な部分が溶解し、貴な部分がほとんど溶解せずに残り、まず、下地のめっきにはピットが形成される。同時に、めっきの上に成長する金属酸化物又は金属水酸化物にはクラックが形成される。

例えば、溶融55%Al-43.4%Zn-1.6%Si合金めっき鋼板では、Znリッチ相が卑な部分に、Alリッチ相が貴な部分に相当し、このめっき鋼板を金属ヘキサフルオロ錯イオンで処理すると、Znリッチ相が選択的に溶解してピットを形成し、Alリッチ相はほぼそのまま残る。そして、Alリッチ相上を中心に金属酸化物又は金属水酸化物が成長し、一方でZnリッチ相上の金属酸化物又は金属水酸化物にはクラックが生ずる。同様の現象は、溶融Zn-5%Al-0.1Mg合金めっき鋼板、溶融Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板、溶融Al-9%Si合金めっき鋼板等の、Zn又はAlを主たる成分として含有するめっき鋼板にみられる。この時、下地の鋼板としては、軟鋼のみならず、ステンレス鋼板を適用しても同様の現象が観察される。ステンレス鋼板の例と

しては、例えば、溶融Al-9%Si合金めっきステンレス鋼板が挙げられる。

以上の反応は、単純な浸漬による液相法で行ってもよいが、処理する金属板よりも標準電極電位の低い金属と短絡させて、処理する金属板表面への酸化物又は水酸化物の成長を加速することも可能である。さらに、不溶性の材料と処理する金属板を電氣的に接続し、不溶性材料をアノード反応、金属板をカソード反応となるように制御してもよい。

本発明の塗装金属板の塗料は、特に限定するものではなく、通常塗装金属板に使用している塗料をそのまま使用することができる。樹脂としては、用途に応じて一般に公知の樹脂を適用することができる。すなわち、高分子ポリエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコンポリエステル系樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フェノール系樹脂、あるいはこれらの変成樹脂等の樹脂成分を、ブチル化メラミン、メチル化メラミン、ブチルメチル混合メラミン、尿素樹脂、イソシアネートやこれらの混合系の架橋剤成分により架橋させたもの、あるいは電子線硬化型、紫外線硬化型等のものが挙げられる。

本発明の塗装金属板の塗料には、着色顔料や染料を添加してもよいし、シリカ等の光沢調整剤を含んでもよいし、必要に応じて、表面平滑剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、粘度調整剤、硬化触媒、顔料分散剤、顔料沈降防止剤、色別れ防止剤等を含んでもよい。

耐食性を向上させる目的で、2層以上の塗装としてもよい。下塗り塗装に防錆顔料を添加してもよい。防錆顔料としては、公知の防

錆顔料を適用でき、例えば、リン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、亜リン酸亜鉛、等のリン酸系防錆顔料、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸バリウム、等のモリブデン酸系防錆顔料、酸化バナジウム等のバナジウム系防錆顔料、カルシウムイオン交換性シリカ等のイオン交換性シリカ系防錆顔料、ストロンチウムクロメート、ジンククロメート、カルシウムクロメート、カリウムクロメート、バリウムクロメート等のクロメート系防錆顔料、水分散シリカ、ヒュームドシリカ等の微粒シリカ、フェロシリコン等のフェロアロイ、等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。カーボンブラック粉末を添加してもよい。なお、環境負荷をより低減するには、クロメート系防錆顔料の使用は避けることが望ましい。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

金属板としては、溶融55%Al-43.4%Zn-1.6%Si合金めっき鋼板(両面めっき付着量;150g/m²)、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板(両面めっき付着量;120g/m²)、ステンレス鋼板(SUS304)、アルミニウム合金板(JIS A3005(Al-Mn系))を使用した。何れも板厚は0.8mmである。これら金属板試料に対して、アルカリ脱脂処理(商品名「サーフクリーナー155」、日本ペイント(株)製)を施した後、実験に供した。

金属板への金属酸化物及び金属水酸化物の付与は、液相法と気相法によった。

液相法の処理液としては、0.1mol/Lヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、0.1mol/Lヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶

液、0.1mol/Lヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液、さらに、0.05mol/Lヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液と0.05mol/Lヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液の混合水溶液(混合液A)、0.05mol/Lヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液と0.05mol/Lヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液の混合水溶液(混合液B)、0.05mol/Lヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液と0.05mol/Lヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液の混合水溶液(混合液C)、0.03mol/Lヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液と0.03mol/Lヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液と0.03mol/Lヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液の混合水溶液(混合液D)をそれぞれ用いた。

脱脂処理まで行った金属板を上記処理液へ浸漬し、以下の条件で処理して金属酸化物又は金属水酸化物を成膜した。

(a) 単純浸漬による金属酸化物及び金属酸化物の成膜

成膜は、室温で10分間行い、成膜後、水洗し乾燥した。

(b) 白金を対極としたカソード電解による金属酸化物及び金属水酸化物の成膜

成膜は、電流密度を100mA/cm²に制御して、室温で5分間行い、成膜後、水洗し、乾燥した。

一方、気相法は、Si、Ti、Zrをターゲットとしたスパッター法で処理して、下地金属板上に金属酸化物又は金属水酸化物を成膜した。

液相法及び気相法で成膜した皮膜は、X線光電子分光法と赤外線分光法により、金属酸化物及び金属水酸化物の生成を確認した。

金属酸化物又は金属水酸化物を成膜した金属板に、以下の条件で塗装を施し、塗装金属板とした。まず、プライマー塗料として、クロメートフリーの防錆顔料としてカルシウムイオン交換性シリカ(G

race社製 Shildex C303)とトリポリリン酸二水素アルミニウム($\text{Al}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(Tayaca社製 K-WHITE #105)を1:1の重量比で合計30質量%含有する変性エポキシ系のプライマー塗料(78プライマー、川上塗料(株)製)を乾燥膜厚で $5\mu\text{m}$ の厚さで塗装し、さらにその上に、ポリエステルウレタン系の塗料(570T、川上塗料(株)製)を乾燥膜厚で $15\mu\text{m}$ の厚さで塗装した。

塗装金属板は、以下の条件で塗料密着性と耐食性を評価した。

1) 塗料密着性

上記の方法で作製した塗装金属板を沸騰水に60分間浸漬した。その後、JIS K 5400に記載されている碁盤目試験法に準拠して、碁盤目を付けて、さらに7mmのエリクセン加工をした。その加工部に粘着テープ(セロハンテープ、ニチバン(株)製)を貼り付け、速やかに斜め 45° の方向に引っ張って剥離させて、100個の碁盤目の内で剥離した碁盤目の数を数えた。剥離の程度により5段階で評価し、3以上を合格とした。

表1 塗料密着性の評点

| 評点 | 評価基準 |
|----|-----------------|
| 5 | 剥離無し |
| 4 | 剥離面積率5%未満 |
| 3 | 剥離面積率5%以上20%未満 |
| 2 | 剥離面積率20%以上70%未満 |
| 1 | 剥離面積率70%以上 |

2) 耐食性試験

左右の切断端面を上ばりと下ばりに切りそろえた耐食性試験用のサンプルを作製し、JIS H 8502の中性塩水噴霧サイクル試験方法(5wt%NaCl水溶液噴霧(2時間)→乾燥(60°C 、RH20%~30%、4時間)→湿潤(50°C 、RH95%以上))を180サイクル行い、切断端面からの最大膨れ幅を評価した。膨れ幅の程度により5段階で評価し、3以上を合格とした。

表2 耐食性の評点

| 評点 | 評価基準 |
|----|------------------|
| 5 | 膨れ無し |
| 4 | 最大膨れ幅:3mm以下 |
| 3 | 最大膨れ幅:3mm超、5mm以下 |
| 2 | 最大膨れ幅:5mm超、7mm以下 |
| 1 | 最大膨れ幅:7mm超 |

塗料密着性試験と耐食性試験の両方が合格したものを、総合評価で合格とした。

表3～6に、得られた結果を示す。なお、クラック及びピットの幅、深さ、長さ、短径は、走査型電子顕微鏡で、表面又は断面から、サンプルの代表的な部分を観察し、5個のクラック及びピットの平均値として求めた。

金属酸化物又は金属水酸化物を成膜後の外観を走査型電子顕微鏡で観察したところ、液相法で処理した55%Al-43.4%Zn-1.6%Si合金めっき鋼板とZn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板には、処理した段階で下地金属板にピットが形成され、成膜した金属酸化物又は金属水酸化物皮膜にはクラックが生じていた。一方、アルミニウム合金板とステンレス鋼板の場合は、液相法で処理してもピットもクラックも形成されていなかった。

また、気相法(スパッター法)で処理した場合は、何れの下地金属板の条件でも、また、何れの金属酸化物又は金属水酸化物の条件でも、ピットもクラックも発生していなかった。

これら成膜段階でクラックもピットも形成されない試験片については、成膜した金属酸化物又は金属水酸化物の表面をダイヤモンドペーストで軽く擦って、人為的にクラックを作製したものや、成膜前に下地金属板の表面をダイヤモンドペーストで軽く擦って、人為的にピットを形成したものの評価も実施した。

表3 下地金属板が55%Al-49.4%Zn-1.6%Si合金めっき鋼板の例

| No. | 処理液(液相法)又は ターゲット(気相法) | 処理方法 | クラック | | ピット | | 耐食性 | 密着性 | 総合 評価 | 備考 |
|-----|--------------------------|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|----------|------|
| | | | 幅/ μm | 長さ/ μm | 短径/ μm | 深さ/ μm | | | | |
| 1 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬 | 1 | 4 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 2 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解 | 2 | 4 | 2 | 3 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 3 | ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム | 単純浸漬 | 1 | 5 | 1 | 2 | 4 | 4 | 合格 | 本発明例 |
| 4 | ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム | カソード電解 | 1 | 8 | 1 | 3 | 4 | 4 | 合格 | 本発明例 |
| 5 | ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム | 単純浸漬 | 2 | 5 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 6 | ヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム | カソード電解 | 1 | 6 | 1 | 3 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 7 | 混合液A | 単純浸漬 | 1 | 4 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 8 | 混合液A | カソード電解 | 2 | 6 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 9 | 混合液B | 単純浸漬 | 1 | 4 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 10 | 混合液B | カソード電解 | 2 | 7 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 11 | 混合液C | 単純浸漬 | 1 | 4 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 12 | 混合液C | カソード電解 | 1 | 4 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 13 | 混合液D | 単純浸漬 | 1 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 14 | 混合液D | カソード電解 | 1 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 15 | Si | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 3 | 55 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 16 | Si | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 8 | 5 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 17 | Si | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 18 | Ti | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 2 | 60 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 19 | Ti | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 3 | 7 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 20 | Ti | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 21 | Zr | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 7 | 40 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 22 | Zr | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 5 | 8 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 23 | Zr | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |

1)スパッタリングで皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨
 2)下地金属板をダイヤモンドペーストで研磨後、スパッタリングで皮膜を形成

表4 下地金属板がZn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき銅板の例

| No. | 処理液(液相法)又は ターゲット(気相法) | 処理方法 | クラック | | | ピット | | | 耐食性 | 密着性 | 総合 評価 | 備考 |
|-----|--------------------------|--------------------------|---------|----------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|----------|------|
| | | | 幅 μm | 長さ μm | 長さ/μm | 短径/μm | 深さ/μm | 深さ/μm | | | | |
| 1 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬 | 2 | 5 | 1 | 1 | 3 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 2 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解 | 2 | 6 | 2 | 2 | 4 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 3 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬 | 2 | 7 | 1 | 1 | 2 | | 4 | 4 | 合格 | 本発明例 |
| 4 | ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム | カソード電解 | 3 | 9 | 2 | 2 | 5 | | 4 | 4 | 合格 | 本発明例 |
| 5 | ヘキサフルオロジルコニウム | 単純浸漬 | 2 | 7 | 1 | 1 | 3 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 6 | ヘキサフルオロジルコニウム | カソード電解 | 3 | 10 | 2 | 2 | 4 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 7 | 混合液A | 単純浸漬 | 2 | 6 | 1 | 1 | 2 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 8 | 混合液A | カソード電解 | 2 | 8 | 1 | 1 | 3 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 9 | 混合液B | 単純浸漬 | 1 | 4 | 1 | 1 | 2 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 10 | 混合液B | カソード電解 | 2 | 8 | 1 | 1 | 3 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 11 | 混合液C | 単純浸漬 | 3 | 6 | 1 | 1 | 2 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 12 | 混合液C | カソード電解 | 1 | 4 | 1 | 1 | 3 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 13 | 混合液D | 単純浸漬 | 1 | 5 | 1 | 1 | 2 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 14 | 混合液D | カソード電解 | 1 | 3 | 1 | 1 | 2 | | 4 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 15 | Si | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 5 | 60 | 0 | 0 | 0 | | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 16 | Si | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 0 | 5 | 7 | | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 17 | Si | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 18 | Ti | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 3 | 75 | 0 | 0 | 0 | | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 19 | Ti | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 0 | 3 | 8 | | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 20 | Ti | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 21 | Zr | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 8 | 52 | 0 | 0 | 0 | | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 22 | Zr | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 0 | 6 | 8 | | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 23 | Zr | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |

1)スパッタリングで皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨

2)下地金属板をダイヤモンドペーストで研磨後、スパッタリングで皮膜を形成

表5 下地金属板がステンレス鋼板(SUS304)の例

| No. | 処理液(液相法)又は ターゲット(気相法) | 処理方法 | クラック | | | ピット | | 耐食性 | 密着性 | 総合 評価 | 備考 |
|-----|--------------------------|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|----------|------|
| | | | 幅/ μm | 長さ/ μm | 短径/ μm | 深さ/ μm | 深さ/ μm | | | | |
| 1 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 2 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬→研磨 ³⁾ | 5 | 70 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 3 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 4 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解→研磨 ³⁾ | 8 | 65 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 5 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 6 | ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム | 単純浸漬→研磨 ³⁾ | 10 | 70 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 7 | ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム | カソード電解 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 8 | ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム | カソード電解→研磨 ³⁾ | 8 | 55 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 9 | ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム | 単純浸漬 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 10 | ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム | 単純浸漬→研磨 ³⁾ | 6 | 80 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 11 | ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム | カソード電解 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 12 | ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム | カソード電解→研磨 ³⁾ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 13 | Si | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 14 | Si | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 3 | 52 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 15 | Si | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 3 | 5 | 5 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 16 | Si | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 17 | Ti | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 4 | 45 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 18 | Ti | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 2 | 5 | 5 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 19 | Ti | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 20 | Zr | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 3 | 40 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 21 | Zr | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 4 | 7 | 7 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 22 | Zr | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |

1) スパッタリングで皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨

2) 下地金属板をダイヤモンドペーストで研磨後、スパッタリングで皮膜を形成

3) 液相法で皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨

表6 下地金属板がアルミニウム合金板(JIS A3005)の例

| No. | 処理液(液相法)又は ターゲット(気相法) | 処理方法 | クラック | | | ピット | | 耐食性 | 密着性 | 総合 評価 | 備考 |
|-----|--------------------------|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|----------|------|
| | | | 幅/ μm | 長さ/ μm | 短径/ μm | 深さ/ μm | 長さ/ μm | | | | |
| 1 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 2 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬→研磨 ¹⁾ | 8 | 55 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 3 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 4 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解→研磨 ³⁾ | 6 | 80 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 5 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 6 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬→研磨 ³⁾ | 6 | 80 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 7 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 8 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解→研磨 ³⁾ | 8 | 60 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 9 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 10 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | 単純浸漬→研磨 ³⁾ | 4 | 55 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 11 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 12 | ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム | カソード電解→研磨 ³⁾ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 13 | Si | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 14 | Si | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 5 | 70 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 15 | Si | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 4 | 6 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 16 | Si | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 17 | Ti | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 5 | 80 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 18 | Ti | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 4 | 7 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 19 | Ti | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |
| 20 | Zr | スパッタリング→研磨 ¹⁾ | 4 | 40 | 0 | 0 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 21 | Zr | 研磨→スパッタリング ²⁾ | 0 | 0 | 3 | 5 | 0 | 3 | 3 | 合格 | 本発明例 |
| 22 | Zr | スパッタリング | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 不合格 | 比較例 |

1) スパッタリングで皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨

2) 下地金属板をダイヤモンドペーストで研磨後、スパッタリングで皮膜を形成

3) 液相法で皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨

表3～6より、本発明の範囲のクラックを有する金属酸化物又は金属水酸化物皮膜と、ピットを有する金属板の条件で、塗料密着性と耐食性が良好であることがわかる。特に、表3と表4に示した55%Al-43.4%Zn-1.6%Si合金めっき鋼板とZn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板を下地として、液相法で処理すると、クラックとピットが同時に形成され、効果的である。

一方、スパッタリング法等の気相法で成膜した場合や下地金属板がステンレス鋼板等の場合は、下地金属板にピットが形成されず、また、成膜した金属酸化物又は金属水酸化物の皮膜にクラックも形成されない。したがって、このままでは、塗料密着性も耐食性も不十分である。しかし、ダイヤモンドペーストによる研磨等の物理的な方法でクラックやピットを形成することで、塗料密着性と耐食性の両方が改善される。

請 求 の 範 囲

1. 金属板の少なくとも片面に、無機皮膜とその上に有機被覆層を有する塗装金属板であって、前記無機皮膜が、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主体とする被膜であり、かつ、該被膜中にクラックを有することを特徴とする耐食性に優れ、環境負荷の小さい塗装金属板。

2. 表面にピットが形成された金属板の少なくとも片面に、無機皮膜とその上に有機被覆層を有する塗装金属板であって、前記無機皮膜が、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主体とする被膜であることを特徴とする耐食性に優れ、環境負荷の小さい塗装金属板。

3. 表面にピットが形成された金属板の少なくとも片面に、無機皮膜とその上に有機被覆層を有する塗装金属板であって、前記無機皮膜が、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主体とする被膜であり、かつ、該被膜中にクラックを有することを特徴とする耐食性に優れ、環境負荷の小さい塗装金属板。

4. 前記クラックが、幅 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、深さ $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、長さが $3 \mu\text{m}$ 以上の大きさである請求項1又は3に記載の塗装金属板。

5. 前記ピットが、短径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、深さ $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の大きさである請求項2又は3に記載の塗装金属板。

6. 前記金属酸化物又は金属水酸化物を形成する金属種が、チタン、ジルコニウム又はシリコンの1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の塗装金属板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 2001-348678 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims; Par. Nos. [0007], [0013], [0017], [0018] (Family: none) | 1-6 |
| X | JP 8-25552 A (NHK Spring Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims; Par. No. [0016] (Family: none) | 1-3 |
| X | JP 4-32577 A (Kobe Steel, Ltd.), 04 February, 1992 (04.02.92), Claims (Family: none) | 1-3, 6 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 March, 2005 (01.03.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | | |
|---|---|--|--|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int.Cl ⁷ B32B15/08 | | | |
| B. 調査を行った分野 | | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int.Cl ⁷ B32B15/08 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| X | JP 2001-348678 A(日新製鋼株式会社)2001.12.18 特許請求の範囲、段落【0007】、【0013】、【0017】及び【0018】 (ファミリーなし) | 1-6 | |
| X | JP 8-25552 A(日本発条株式会社)1996.01.30 特許請求の範囲、【0016】 (ファミリーなし) | 1-3 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | |
| 国際調査を完了した日 01.03.2005 | | 国際調査報告の発送日 15.03.2005 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3430 | |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP 4-32577 A (株式会社神戸製鋼所) 1992. 02. 04 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1 - 3, 6 |